

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348413

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl. C08L 21/00
C08K 5/00
C08L 23/08
C08L101/00

(21)Application number : 2001-156049

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 24.05.2001

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

(54) HIGH-STRENGTH THERMOPLASTIC RUBBER COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-strength thermoplastic rubber composition that is superior in a bleed resistance, appearance, touch, wear resistance and oil resistance.

SOLUTION: In the rubber composition consisting of (A) a cross linking rubber-like polymer and (B) a thermoplastic resin, cross linked partially or totally, the thermoplastic rubber composition with the polymer ratio of the polystyrene-converted molecular weight of 150,000 or less being 30% or less is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348413

(P2002-348413A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 23/08

C 0 8 L 23/08

101/00

101/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2001-156049(P2001-156049)

(22) 出願日

平成13年5月24日(2001. 5. 24)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度熱可塑性ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐ブリード性、外観、感触、耐磨耗性、及び耐油性に優れている高強度熱可塑性ゴム組成物の提供。

【解決手段】 (A) 架橋性ゴム状重合体と (B) 熱可塑性樹脂とからなる、部分的または完全に架橋されたゴム組成物において、(A) 架橋性ゴム状重合体中に占める、ポリスチレン換算分子量が15万以下の該重合体の割合が30%以下であることを特徴とする熱可塑性ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 架橋性ゴム状重合体と (B) 熱可塑性樹脂とからなる、部分的または完全に架橋されたゴム組成物において、(A) 架橋性ゴム状重合体中に占める、ポリスチレン換算分子量が15万以下の該重合体の割合が30%以下であることを特徴とする熱可塑性ゴム組成物。

【請求項2】 (A) 架橋性ゴム状重合体が、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンを含むエチレン・ α -オレフィン共重合体、あるいは主鎖および側鎖に二重結合を有する単独重合体及び／または共重合体からなる不飽和ゴムの、全二重結合の50%以上が水素添加された水素添加ゴムから選ばれる一種以上の架橋性ゴム状重合体である請求項1に記載の熱可塑性ゴム組成物。

【請求項3】 (B) 熱可塑性樹脂が、オレフィン系樹脂である請求項1または2に記載の熱可塑性ゴム組成物。

【請求項4】 (C) 架橋剤で架橋され、更に (D) 軟化剤が添加されてなることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性ゴム組成物に関するものである。更に詳しくは、機械的強度のみならず、耐ブリード性、外観、感触、耐磨耗性、及び耐油性に優れた高強度熱可塑性ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ラジカル架橋性オレフィン系エラストマー等のゴム状重合体とPP等のラジカル架橋性のないオレフィン系樹脂とをラジカル開始剤の存在下、押出機中で熔融混練させながら架橋する、いわゆる動的架橋による熱可塑性エラストマー組成物は、既に公知の技術であり、自動車部品等の用途に広く使用されている。前記オレフィン系エラストマーとして、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) またはメタロセン触媒により製造されたオレフィン系エラストマー (特開平8-120127号公報、特開平9-137001号公報) が知られている。しかしながら、上記組成物は外観と機械的強度が必ずしも充分でなく、実用的使用に耐えるゴム組成物が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち機械的強度、耐ブリード性、外観、柔軟性 (感触)、耐磨耗性、及び耐油性に優れた高強度熱可塑性ゴム組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は外観と機械的強度に優れた熱可塑性ゴム組成物を鋭意検討した結

果、架橋性ゴム状重合体が特定の分子量分布を有することにより、驚くべきことに機械的強度と外観だけでなく、感触、耐磨耗性、及び耐油性も飛躍的に向上せしめることを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、1. (A) 架橋性ゴム状重合体と (B) 熱可塑性樹脂とからなる、部分的または完全に架橋されたゴム組成物において、(A) 架橋性ゴム状重合体中に占める、ポリスチレン換算分子量が15万以下の該重合体の割合が30%以下であることを特徴とする熱可塑性ゴム組成物、

2. (A) 架橋性ゴム状重合体が、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンを含むエチレン・ α -オレフィン共重合体、あるいは主鎖および側鎖に二重結合を有する単独重合体及び／または共重合体からなる不飽和ゴムの、全二重結合の50%以上が水素添加された水素添加ゴムから選ばれる一種以上の架橋性ゴム状重合体である上記1に記載の熱可塑性ゴム組成物、

3. (B) 熱可塑性樹脂が、オレフィン系樹脂である上記1または2に記載の熱可塑性ゴム組成物、および

4. (C) 架橋剤で架橋され、更に (D) 軟化剤が添加されてなることを特徴とする上記1~3のいずれかに記載の熱可塑性ゴム組成物、を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に関して詳しく述べる。本発明の組成物は、特定のゴム形態を有する、

(A) 架橋性ゴム状重合体と (B) 熱可塑性樹脂とからなる部分的または完全に架橋されたゴム組成物である。そして (A) 中に占める、ポリスチレン換算分子量が15万以下の該重合体の割合が30%以下であることが必要である。その割合は、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下、最も好ましくは15%以下、極めて好ましくは10%以下である。上記割合が30%以下の場合には架橋性が著しく高まり、機械的強度、外観、感触、耐磨耗性、及び耐油性が向上する。上記割合が30%を越えると、架橋性が著しく低下する。

【0006】 本発明において (A) 架橋性ゴム状重合体は、ガラス転移温度 (T_g) が -30°C 以下であることが好ましい。このようなゴム状重合体の例としては、例えば、ポリブタジエン、ポリ (スチレン-ブタジエン)、ポリ (アクリロニトリル-ブタジエン) 等のジエン系ゴム、及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、及びエチレン- α -オレフィン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴム (EPDM)、エチレン-オクテン共重合体ゴム等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、並びに上記ゴム成分を含む熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

【0007】 本発明において (A) 架橋性ゴム状重合体の中でも、特にエチレン・ α -オレフィン共重合体が好

ましく、エチレンおよび炭素数が3~20の α -オレフィンが更に好ましい。例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等が挙げられる。中でもヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1が好ましく、特に好ましくは炭素数3~12の α -オレフィンであり、とりわけプロピレン、ブテン-1、オクテン-1が最も好ましい。また(A)は必要に応じて、不飽和結合を有する単量体を含有することができ、例えば、ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン、1,4-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン誘導体等の環状ジエン化合物、及びアセチレン類が好ましく、とりわけエチリデンノルボルネン(ENB)、ジシクロペンタジエン(DCP)が最も好ましい。

【0008】本発明において好適に用いられる(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、公知のメタロセン系触媒を用いて製造することが好ましい。一般にはメタロセン系触媒は、チタン、ジルコニウム等のIV族金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒からなり、重合触媒として高活性であるだけでなく、チーグラ系触媒と比較して、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合体中のモノマーである炭素数3~20の α -オレフィンの分布が均一である。

【0009】本発明において用いられる(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、 α -オレフィンの共重合比率が1~60重量%であることが好ましく、更に好ましくは10~50重量%、最も好ましくは20~45重量%である。 α -オレフィンの共重合比率が60重量%を越えると、組成物の硬度、引張強度等の低下が大きくなり、一方、1重量%未満では柔軟性、機械的強度が低下する。(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体の密度は、0.8~0.9 g/cm³の範囲にあることが好ましい。この範囲の密度を有するオレフィン系エラストマーを用いることにより、柔軟性に優れ、硬度の低いエラストマー組成物を得ることができる。

【0010】本発明にて用いられる(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐を有していることが望ましい。長鎖分岐が存在することで、機械的強度を落とさずに、共重合されている α -オレフィンの比率(重量%)に比して、密度をより小さくすることが可能となり、低密度、低硬度、高強度のエラストマーを得ることができる。長鎖分岐を有するオレフィン系エラストマーとしては、USP 5278272等に記載されている。

【0011】また、(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、室温以上にDSCの融点ピークを有することが望ましい。融点ピークを有するとき、融点以下の温度範囲では形態が安定しており、取扱い性に優れ、ベタツキも少ない。また、本発明にて用いられる(A)のメ

ルトインデックスは、0.01~100 g/10分(190℃、2.16 kg荷重)の範囲のものが好ましく用いられ、更に好ましくは0.2~10 g/10分である。100 g/10分を越えると、組成物の架橋性が不十分であり、また0.01 g/10分より小さいと流動性が悪く、加工性が低下して望ましくない。

【0012】本発明にて用いられる(A)は、複数の種類のものを混合して用いても良い。そのような場合には、加工性のさらなる向上を図ることが可能となる。本発明において(A)の中でも、好ましい架橋性ゴム状重合体の一つとして、熱可塑性エラストマーがあるが、その中でも特にポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましく、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加またはエポキシ変性されたブロック共重合体等が挙げられる。

【0013】上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1,3-ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

【0014】そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS)_n、(但し、nは1~3の整数)、S(BSB)_n、(但し、nは1~2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB)_nX(但し、nは3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で示され、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。

【0015】本発明において、(A)のもう一つの好ましい上記水素添加共重合体は、主鎖および側鎖に二重結合を有する重合体及び/または共重合体からなる不飽和ゴムの、全二重結合の50%以上が水素添加された水素添加ゴムである。上記水素添加ゴム中の全二重結合は、50%以上が水添され、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上が水素添加され、そして主鎖の残存二重結合が5%以下、側鎖の残存二重結合が5%以下であることが好ましい。このようなゴムの具体例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)、ポリイソプレン、ポリクロロブレン等のジエン系ゴムを部分的または

完全に水素添加したゴム状重合体を挙げる事ができ、特に水素添加ブタジエン系または水素添加イソブレン系ゴムが好ましい。

【0016】このような水素添加ゴムは、上述のゴムを公知の水素添加方法で部分水素添加することにより得られる。例えば、F. L. Ramp, et al, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4672 (1961) 記載のトリイソブチルボラン触媒を用いて水素添加する方法、Hung Yu Chen, J. Polym. Sci. Polym. Letter Ed., 15, 271 (1977) 記載のトルエンスルフォニルヒドラジドを用いて水素添加する方法、あるいは特公昭42-8704号公報に記載の有機コバルト-有機アルミニウム系触媒あるいは有機ニッケル-有機アルミニウム系触媒を用いて水素添加する方法等を挙げることができる。ここで、特に好ましい水素添加の方法は、低温、低圧の温和な条件下で水素添加が可能な触媒を用いる特開昭59-133203号、特開昭60-220147号公報、あるいは不活性有機溶媒中にて、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物と、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子またはセシウム原子を有する炭化水素化合物とからなる触媒の存在下に水素と接触させる特開昭62-207303号公報に示される方法である。

【0017】また、水素添加ゴムの100℃で測定したムーニー粘度(ML)は20~90、25℃における5重量%スチレン溶液粘度(5%SV)は、0.02~0.3(Pa・sec)の範囲にあることが好ましい。特に好ましい範囲は0.025~0.15(Pa・sec)である。そして、水素添加ゴムの結晶性の指標である吸熱ピーク熱量の制御は、テトラヒドロフラン等の極性化合物の添加または重合温度の制御により行う。吸熱ピーク熱量の低下は、極性化合物を増量するか、または重合温度を低下させて、1,2-ビニル結合を増大させることにより達成される。

【0018】本発明にて用いられる(A)は、複数の種類のものを混合して用いても良い。そのような場合には、加工性のさらなる向上を図ることが可能となる。本発明において(A)架橋性ゴム状重合体中に占める、ポリスチレン換算分子量が15万以下の該重合体の割合を制御する方法として、分子量が15万以下の部分が30%以下になるように全体の分子量を高める方法、分子量15万以下の部分を抽出等の操作で除去する方法、あるいは重合触媒等により選択的に分子量15万以下が生成しない重合方法、等が挙げられる。

【0019】本発明において(B)熱可塑性樹脂は、(A)と均一分散し得るものであればとくに制限はない。たとえば、ポリ芳香族ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することがで

きる。特に熱可塑性樹脂として、エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂が好ましく、中でも特にプロピレン系樹脂が好ましい。

【0020】本発明で最も好適に使用されるプロピレン系樹脂を具体的に示すと、ホモのアイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂(ブロック、ランダムを含む)等が挙げられる。本発明において、(B)成分の中でも、(B-1)エチレンとプロピレンとのランダム共重合樹脂等のプロピレン系ランダム共重合樹脂と、(B-2)プロピレン系ブロック共重合樹脂またはホモポリプロピレン系樹脂との組み合わせが最も好ましい。このような架橋型オレフィン系樹脂と分解型オレフィン系樹脂の二種のオレフィン系樹脂を組み合わせることにより、外観と機械的強度が更に向上する。

【0021】(B-1)として、例えばエチレンとプロピレンのランダム共重合樹脂を挙げることができ、エチレン成分がポリマー主鎖中に存在する場合は、それが架橋反応の架橋点となり、架橋型オレフィン系樹脂の特性を示す。(B-2)は α -オレフィンが主成分であり、ポリマー主鎖中にエチレン単位を含まないことが好ましい。但し、プロピレン系ブロック共重合樹脂のようにエチレン- α オレフィン共重合体が分散相として存在する場合は、分解型オレフィン系樹脂の特性を示す。

【0022】(B)は複数個の(B-1)、(B-2)成分の組み合わせでも良い。また、本発明にて好適に用いられるオレフィン系樹脂のメルトインデックスは、0.1~100g/10分(230℃、2.16kg荷重)の範囲のものが好ましく用いられる。100g/10分を越え、熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度が不十分であり、また0.1g/10分より小さいと流動性が悪く、成形加工性が低下し、望ましくない。

【0023】(A)と(B)からなる組成物100重量部において、(B)は、1~99重量部の組成比で用いられる。好ましくは5~90重量部、更に好ましくは20~80重量部である。1重量部未満では組成物の流動性、加工性が低下し、99重量部を越えると組成物の柔軟性が不十分であり、望ましくない。本発明の部分的または完全に架橋されたゴム組成物は、(C)架橋剤で架橋されることが好ましい。(C)成分は、(C-1)架橋開始剤を必須成分とし、必要に応じて(C-2)多官能単量体、(C-3)単官能単量体を含有する。上記(C)は、(A)と(B)からなる組成物100重量部に対し0.01~10重量部、好ましくは0.05~3重量部の量で用いられる。0.01重量部未満では、架橋が不十分であり、10重量部を越え、組成物の外観、機械的強度が低下する。

【0024】ここで、(C-1) 架橋開始剤は、有機過酸化物、有機アゾ化合物等のラジカル開始剤等が挙げられる。その具体的な例として、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロデカン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート等のパーオキシケタール類；ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類；アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドおよびm-トリオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウリレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、およびクミルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類；ならびに、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイドおよび1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類を挙げることができる。

【0025】これらの化合物の中では、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3が好ましい。上記(C-1)成分は、(C)成分中で、好ましくは1~80重量%、更に好ましくは10~50重量%の量が用いられる。1重量%未満では架橋が

不十分であり、80重量%を越えると機械的強度が低下する。

【0026】本発明において、(C) 架橋剤の一つの(C-2) 多官能単量体は、官能基としてラジカル重合性の官能基が好ましく、とりわけビニル基がこのましい。官能基の数は2以上であるが、(C-3) 成分との組み合わせで、特に3個以上の官能基を有する場合には有効である。具体例としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロピルニルベンゼン、P-キノンジオキシム、P, P'-ジベンゾイルキノンジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1, 2-ポリブタジエン等が好ましく用いられる。特にトリアリルイソシアヌレートが好ましい。これらの多官能単量体は複数のものを併用して用いてもよい。

【0027】上記(C-2)は、(C)成分中で好ましくは1~80重量%、更に好ましくは10~50重量%の量が用いられる。1重量%未満では架橋が不十分であり、80重量%を越えると機械的強度が低下する傾向にある。本発明において用いられる前記(C-3) 単官能単量体は、架橋反応速度を制御するために加えるビニル系単量体であり、ラジカル重合性のビニル系単量体が好ましく、芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、メタクリル酸単量体、無水マレイン酸単量体、N-置換マレイミド単量体等を挙げることができる。

【0028】上記(C-3)は、(C)成分中で好ましくは1~80重量%、更に好ましくは10~50重量%の量が用いられる。1重量%未満では架橋が不十分であり、80重量%を越えると機械的強度が低下する傾向にある。上記(D) 軟化剤は、パラフィン系、ナフテン系などのプロセスオイルが好ましい。これらは組成物の硬度、柔軟性の調整用に、(A)と(B)からなる組成物100重量部に対して、5~500重量部、好ましくは10~150重量部の割合で用いられる。5重量部未満では、柔軟性、加工性が不足し、500重量部を越えるとオイルのブリードが顕著となり、望ましくない。

【0029】本発明におけるゴム状重合体の粒子径の制御は、架橋開始剤、架橋助剤の種類、添加量、反応温度、反応方式により行われる。小粒子であり、かつ均一

粒子（即ち、粒子長径 d_1 と粒子短径 d_2 との比を1に近づける）であるためには、高せん断力下で、かつ架橋速度を抑制することが重要である。具体的には、架橋開始剤または架橋助剤を減量し、かつ架橋開始剤の分解温度以上の、できるだけ低温・長時間反応を行うことにより達成される。また架橋助剤として多官能単量体と単官能単量体の併用によっても達成することができる。架橋開始剤、架橋助剤の過度の添加、過度に高活性な架橋開始剤、架橋助剤の使用、あるいは高温反応条件は、ゴム状重合体の凝集が発生し、本願の要件を満足しない。そして、(A)成分に前もって少量(D)軟化剤を吸収させながら、架橋開始剤、架橋助剤を(A)成分に配合する事により、架橋反応が穏和に進行するので、小粒子で均一な粒子を生成させることができる。

【0030】本発明の組成物は、先に説明した(A)架橋性ゴム状重合体、(B)熱可塑性樹脂、(D)軟化剤を特定の組成比で組み合わせることにより、機械的強度と柔軟性、加工性のバランスが改善され、好ましく用いることができる。また、本発明の組成物には、その特徴を損ねない程度に無機フィラーおよび/または可塑剤を含有することが可能である。ここで用いる無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維、酸化チタン、クレー、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。また、可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート(DOP)等のフタル酸エステル等が挙げられる。また、その他の添加剤、例えば、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤等も好適に使用される。

【0031】本発明の組成物の製造には、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられるバンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機、等の一般的な方法を採用することが可能である。とりわけ効率的に動的架橋を達成するためには2軸押出機が好ましく用いられる。2軸押出機は、(A)と(B)とを均一かつ微細に分散させ、さらに他の成分を添加させて、架橋反応を生じせしめ、本発明の組成物を連続的に製造するのに、より適している。

【0032】本発明の組成物は、好適な具体例として、次のような加工工程を経由して製造することができる。すなわち、(A)と(B)とをよく混合し、押出機のホッパーに投入する。(C)を、(A)と(B)とともに当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。またオイルを押出機の途中から添加してもよいし、当初と途中とに分けて添加してもよい。(A)と(B)の一部を押出機の途中から添加してもよい。押出機内で加熱溶融し混練される際に、前記(A)と(C)とが架橋反応し、さらに(D)軟化剤を添加して溶融混

練することにより架橋反応と混練分散とを充分させたのち押出機から取り出すことにより、本発明の組成物のペレットを得ることができる。

【0033】また特に好ましい溶融押出法としては、原料添加部を基点としてダイ方向に長さ L を有し、かつ L/D が5から100（但し D はバレル直径）である二軸押出機を用いる場合である。二軸押出機は、その先端部からの距離を異にするメインフィード部とサイドフィード部の複数箇所の供給用部を有し、複数の上記供給用部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ $3D \sim 10D$ であることが好ましい。

【0034】また本発明において用いられる製造装置の一つの二軸押出機は、二軸同方向回転押出機でも、二軸異方向回転押出機でもよい。また、スクリーンの噛み合わせについては、非噛み合わせ型、部分噛み合わせ型、完全噛み合わせ型があり、いずれの型でもよい。低いせん断力をかけて低温で均一な樹脂を得る場合には、異方向回転・部分噛み合わせ型スクリーが好ましい。やや大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリーが好ましい。さらに大きい混練を要する場合にも、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリーが好ましい。

【0035】本発明の組成物の製造方法において、以下の混練度を満足することがより好ましい。

$$M = (\pi^2/2) (L/D) D^3 (N/Q)$$

$$10 \times 10^6 \leq M \leq 1000 \times 10^6$$

但し、 M :混練度、 L :原料添加部を基点としてダイ方向の押出機長(mm)、 D :押出機バレル内径(mm)、 Q :吐出量(kg/h)、 N :スクリー回転数(rpm)

混練度 $M = (\pi^2/2) (L/D) D^3 (N/Q)$ が $10 \times 10^6 \leq M \leq 1000 \times 10^6$ であることが重要である。 M が 10×10^6 未満では、ゴム粒子が肥大化、凝集するために外観が低下し、一方 M が 1000×10^6 を越えると、過度のせん断力のために、機械的強度が低下する。

【0036】そして、更に良好な外観と機械的強度を達成するためには、以下の関係式の溶融温度を満足することが好ましい。即ち、 T_1 を(C)の1分間半減期温度(°C)とすると、下記溶融温度 T_2 (°C)で、まず溶融混練し、次いで溶融温度 T_3 (°C)で溶融混練する。とりわけ原料添加口を基点としてダイ方向に長さ L を有する溶融押出機において、原料添加口から $0.1L \sim 0.5L$ の長さの押出機ゾーンを溶融温度 T_2 (°C)で、まず溶融混練し、次いでその後の押出機ゾーンを溶融温度 T_3 (°C)で溶融混練する。

【0037】ここで、特に T_1 が $150 \sim 250^\circ\text{C}$ であることが好ましく、溶融押出機の各ゾーンの T_1 または

T_2 は均一温度であっても良いし、または温度勾配を有していても良い。

T_1 : (C) の1分間半減期温度 (°C)

$T_1 - 100 < T_2 < T_1 + 40$

$T_2 + 1 < T_3 < T_2 + 200$

こうして得られたゴム系組成物は任意の成形方法で各種成型品の製造が可能である。射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、発泡成形等が好ましく用いられる。

【0038】以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これら実施例および比較例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

(1) 分子量

分子量は、GPC装置および測定法に関して特に限定されないが、本発明者は下記の装置および測定法を用いた。

1. 装置 ウォーターズ製 150C GPC
2. カラム SHODEX AT-807S 1本
東ソー TSK-GEL GMH-H6 2本の計3本
3. 溶媒 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
4. 測定温度 140°C
5. 標準物質 ポリスチレン

また分子量分布にピークを有するとは、GPC測定においてベースラインに対する変化曲線であり、ブロードな曲線または鋭利な曲線のいずれをも含む。ピークの数とは、ベースラインに対して平行な接線と曲線との接点の数をもって定義する。そして、ピークの重量平均分子量とは、GPC曲線のピークトップであり、ベースラインと平行に直線を引いた接線と曲線との交点の重量平均分子量を言う。

【0039】(2) 耐ブリード性

120°C雰囲気下にて、100時間放置後、成形品表面を観察し評価した。

◎: 極めて良好。

○: 良好

△: 成形品表面に少しオイル状物質が付着している。

×: 成形品表面にオイル状物質が多量に付着し、べたつき感が著しい。

【0040】(3) 耐摩耗性

評価は学振型摩耗試験機を用いて行った。評価条件は以下の通り。

温度条件 : 23°C雰囲気下

ストローク : 120mm

周波数 : 1往復/2秒

荷重 : 200g

摩擦物 : 綿布100% かなきん3号 (JIS L 0803準拠) 三つ折りにして装着

接触面積 : 1平方cm

評価は、成形品表面皮シボが消滅するまでの摩擦往復回

数

【0041】(4) 感触

23°C雰囲気下にて、実際に手で触ってそのさらっと感(べたつきの無いこと)と指紋跡が成形品表面に残るかを評価した。

◎: 極めて手触り感が良好かつさらっとしており、指紋跡も残らない。

○: 成形品表面に指紋の跡が残るが、べたつきは感じられない。

×: 指紋跡が残り、べたつき感や、ぬめり感がある。

【0042】(5) 射出成形品外観

射出成形品から以下の基準で外観評価を行った。

◎: 極めて良好

○: 良好

△: 良好であるが、やや凝集物が見られる。

×: 全体的に凝集物多く、光沢無し

【0043】(6) 耐油性

前もって2mm厚さの組成物シートの重量 W_0 を測定した後に、組成物シートを80°Cの流動パラフィン中で20時間静置した後に、組成物シートの重量(W_1)を測定し、以下のように重量変化率を算出する。ここで、数値が小さいほど耐油性が優れていることを示す。

重量変化率 = $(W_1 - W_0) / W_0 \times 100$ (%)

(7) 引張破断強度 (MPa)

Tダイ押出シートから、JIS K6251に準じ、23°Cにて評価した。

(8) 共役ジエン系ゴムの分析

1) 水素添加率 (%)

NMRで以下の手順で測定した。

【0044】まず、水素添加前のポリブタジエンゴムを重クロロホルムに溶解し、FT-NMR (270メガ、日本電子製)にて化学シフト4.7~5.2ppm (シグナルC₀とする)の1,2-ビニルによるプロトン (=CH-)と、化学シフト5.2~5.8ppm (シグナルD₀とする)のビニルプロトン (=CH₂)の積分強度より、1,2-ビニル含量(V)を次式で計算した。

$$(V) = [0.5 C_0 / \{0.5 C_0 + 0.5 (D_0 - 0.5 C_0)\}] \times 100$$

次に、部分水素添加後のポリブタジエンゴムを重クロロホルムに溶解し、同様にFT-NMRにて、化学シフト0.6~1.0ppm (シグナルA₁とする)の水素添加された1,2結合によるメチル基プロトン (-CH₃)化学シフト4.7~5.2ppm (シグナルC₁とする)の水素添加されていない1,2-ビニルによるプロトン (=CH₂)、化学シフト5.2~5.8ppm (シグナルD₁とする)の水素添加されていないビニルプロトン (=CH-)の積分強度から次式により計算した。

【0045】まず、 $p = 0.5 C_0 / (0.5 C_1 + A_1 / 3)$

$A_{11}=p A_1$, $C_{11}=p C_1$, $D_{11}=p D_1$ とし、1, 2-ビニル結合部分の水素添加率 (B)

$$(B) = \left[(A_{11}/3) / \{A_{11}/3 + C_{11}/2\} \right] \times 100$$

1, 4-二重結合部分の水素添加率 (C)

$$(C) = \left[\{0.5 (D_0 - 0.5 C_0) - 0.5 (D_{11} -$$

水素添加前の1, 2-ビニル結合 = $(V) \times (B) / 100$ (%)

水素添加前の1, 4結合 = $\{100 - (V)\} \times (C) / 100$ (%)

水素添加後の1, 2-ビニル結合 = $(V) \times \{100 - (B)\} / 100$ (%)

水素添加後の1, 4-結合 = $\{100 - (V)\} \times \{100 - (B)\} / 100$ (%)

実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0047】(イ) ゴム状重合体

以下の、ゴム状重合体に占めるポリスチレン換算分子量が15万以下の該重合体の割合は、重合開始剤量と温度を変化させて、全体の分子量を高めたり、低めることにより分子量が15万以下の部分を制御した。

1) エチレンとオクテン-1との共重合体 (TPE-1)

特開平3-163088号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/オクテン-1の組成比は、72/28 (重量比) である。

(TPE-1と称する)

2) エチレンとオクテン-1との共重合体 (TPE-2)

通常のチーグラ触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/オクテン-1の組成比は、72/28 (重量比) である。(TPE-2と称する)

3) エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン (ENB) 共重合体 (TPE-3)

特開平3-163088号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/プロピレン/ENBの組成比は、72/24/4 (重量比) である。(TPE-3と称する)

【0048】(ロ) 熱可塑性樹脂

1) ポリプロピレン (PP)

日本ポリオレフィン (株) 製、アイソタクチックホモポリプロピレン (PPと称する)

2) ポリスチレン (PS)

旭化成 (株) 製、(PSと称する)

3) ポリスチレン/アクリロニトリル (AS)

旭化成 (株) 製、アクリロニトリル/スチレン (25/75重量比) (ASと称する)

4) 水素添加スチレン/ブタジエンブロック共重合体 (SEBS)

旭化成 (株) 製、(SEBSと称する)

【0049】(ハ) 架橋剤

1) 架橋開始剤 (C-1)

日本油脂社製、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン (商品名パーヘキサ25

$$0.5 C_{11}) / 0.5 (D_0 - 0.5 C_0) \times 100$$

ブタジエン部全体の水素添加率 (A)

$$(A) = (V) \times (B) / 100 + \{100 - (V)\} \times (C) / 100$$

【0046】2) ミクロ構造

上記で定義した記号で以下に記載した。

B) (POX-1と称する)

2) 架橋開始剤 (C-1)

日本油脂社製、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3 (商品名パーヘキシン25B) (POX-2と称する)

3) 多官能単量体 (C-2)

和光純薬 (株) 製、ジビニルベンゼン (DVBと称する)

4) 多官能単量体 (C-2)

日本化成 (株) 製、トリアリルイソシアヌレート (TAICと称する)

5) 多官能単量体 (C-2)

大内新興化学 (株) 製、N,N'-mフェニレンビスマレイミド (PMIと称する)

6) 単官能単量体 (C-3)

旭化成工業 (株) 製、メタクリル酸メチル (MMAと称する)

(ニ) パラフィン系オイル

出光興産 (株) 製、ダイアナプロセスオイル PW-90 (MOと称する)

【0050】

【実施例1~5および 比較例1~3】バレル中央部に注入口を有した11ブロックからなる二軸押出機 (25mmφ、L/D=47) を用いて、(A) TPE-1/(B) PP/(C-1) POX-1/(C-2) TAIC/(D) MO=70/30/0.5/1.0/40 (重量比) からなる組成物を以下の溶融条件を基準として、以下の方式で溶融混練を行った。スクリュウとしては注入口の前後に混練部を有した2条スクリュウを用いた。

(基準溶融条件)

1) 溶融押出温度 250℃一定

2) 吐出量 Q=12kg/h

3) 押出機 バレル内径 D=25mm

4) 押出機長さを L (mm) とした時の L/D=47

5) スクリュー回転数 N=280rpm

このようにして得られたエラストマー組成物から200℃にて射出成形により2mm厚のシートを作成し、各特性を評価した。その結果を表1に示した。表1によると、本発明の要件を満足する場合には、機械的強度、耐

ブリード性、射出成形品の外観、感触、耐磨耗性、及び耐油性に優れていることが分かる。

【0051】

【表1】

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(A)中に占めるPS換算分子量が15万以下のゴム状重合体の割合	31	40	50	30	25	20	15	10
耐ブリード性	×	×	×	△	○	◎	◎	◎
射出成形品の外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
感触	×	×	×	○	○	○	○	○
耐摩耗性 (シボ消失回数)	68	45	30	210	250	290	320	490
耐油性	53	73	81	32	29	26	32	18
(重量変化率(%))								
引張破断強度(MPa)	2	1	0.5	10	11	13	15	18

【0052】

【実施例6～17】実施例1において、(A)として、ポリスチレン換算分子量が15万以下の重合体の占める割合が20%である水素添加ゴム、TPE-2、またはTPE-3を用いること以外、同様の実験を繰り返した。その結果を表2に記載した。表2によると、(A)として、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン

共重合体、及び／または主鎖および側鎖に二重結合を有する単独重合体、及び／またはランダム共重合体からなる不飽和ゴムの全二重結合の50%以上が水素添加された水素添加ゴムを用いた場合は、耐ブリード性、射出成形品の外観、感触、耐磨耗性、及び耐油性に優れていることが分かる。

【0053】

【表2】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
(A)種類	水添ゴム	水添ゴム	水添ゴム	水添ゴム	水添ゴム	水添ゴム
水添率	50	85	90	95	100	0
残存主鎖二重結合量 (1,4-結合量)	44	11	8	4.5	0	85
残存側鎖二重結合量 (1,2-ビニル結合量)	6	4	2	0.5	0	1.5
ブタジエン/スチレン重量比	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
耐ブリード性	○	○	◎	◎	◎	△
射出成形品の外観	○	○	◎	◎	◎	△
感触	○	○	○	○	○	△
耐摩耗性 (シボ消失回数)	98	105	111	121	131	83
耐油性	48	38	37	35	28	63
(重量変化率(%))						

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
(A)種類	水添ゴム	水添ゴム	水添ゴム	TPE-1	TPE-2	TPE-3
水添率	45	95	95			
残存主鎖二重結合量 (1,4-結合量)	37	4.6	4.6			
残存側鎖二重結合量 (1,2-ビニル結合量)	8	0.5	0.5			
ブタジエン/スチレン重量比	100/0	80/20	70/30			
耐ブリード性	△	◎	◎	◎	△	◎
射出成形品の外観	△	◎	◎	◎	△	◎
感触	△	◎	◎	◎	△	◎
耐摩耗性 (シボ消失回数)	88	139	135	151	99	162
耐油性	53	32	33	32	51	33
(重量変化率(%))						

【0054】

【実施例18～23】実施例3において、(C-1)および(C-2)を表3に記載の(C-1)、(C-2)、および(C-3)に変更すること以外、同様の実験を繰り返した。その結果を表3に示した。尚、(C-

2)および(C-3)を併用する場合は、両者を等量使用した。表3によると、(C-2)としてTAICを用いる場合は耐ブリード性が特に優れていることが分かる。

【0055】

【表3】

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
(C)の種類:(C-1)	POX-1 1	POX-1 2	POX-1 1	POX-1 1	POX-1 1	POX-1 1)
(C)の種類:(C-2)			DVB	PMI	MMA	TAIC
(C)の種類:(C-3)						MMA
耐ブリード性	◎	◎	○	○	△	◎
射出成形品の外観	◎	○	◎	○	◎	◎
感触	◎	◎	○	◎	△	◎
耐摩耗性						
(シボ消失回数)	135	141	111	121	89	128
耐油性						
(重量変化率(%))	33	28	45	40	53	37

註1)POX-1の場合 $T_1=180$ $80<T_2<220$ $T_2+1<T_3<T_2+200$

2)POX-2の場合 $T_1=194$ $94<T_2<234$ $T_2+1<T_3<T_2+200$

【0056】

【実施例24～27】実施例1において、(A)として、ポリスチレン換算分子量が15万以下の重合体の占める割合が23%であるTPE-1を用い、かつ(B)を表4に記載の熱可塑性樹脂に変更すること以外、同様の実験を繰り返した。その結果を表4に示した。

【0057】

【表4】

	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
(B)の種類	PP	PS	AS	PS/SEBS
量(重量部)	100	100	100	98/2
耐ブリード性	○	◎	◎	◎
感触	○	◎	◎	◎
耐摩耗性				
(シボ消失回数)	260	320	330	340
耐油性				
(重量変化率(%))	32	26	11	18
引張破断強度(MPa)	12	10	9	15

【0058】

【発明の効果】本発明の熱可塑性ゴム組成物は、機械的強度、耐ブリード性、外観、感触、耐摩耗性及び耐油性に優れている。本発明の熱可塑性ゴム組成物は、自動車用部品、自動車用内装材、エアバッグカバー、機械部品、電気部品、ケーブル、ホース、ベルト、玩具、雑貨、日用品、建材、シート、フィルム等を始めとする用途に幅広く使用可能であり、産業界に果たす役割は大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA01X AC00W AC03W AC06W
AC07W AC08W AC09W AC10W
AE053 BB01X BB04X BB05W
BB11X BB15W BB15X BC03X
BD03W BG04W BG06X BP01W
BP02X CF00X CG00X CL00X
CN01X EK016 EK036 EK046
EK056 EQ016 FD01 FD023
FD146 FD15 GC00 GL00
GN00 GQ01